IV CONGRESO INTERNACIONAL XV CONGRESO NACIONAL
IV INTERNATIONAL CONGRESS XV NATIONAL CONGRESS
DE INGENIERIA BIOQUÍMICA
OF BIOCHEMICAL ENGINEERING
Del 4 al 7 de abril del 2006 en la ciudad de Morelia Mich. México.

ELABORACIÓN DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES DE ALMIDÓN MODIFICADO DE PLÁTANO: CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA, TÉRMICA Y ESTRUCTURAL

Paul Baruk Zamudio-Flores, Apolonio Vargas-Torres, Claudia Andrea Romero-Bastida y Luis Arturo Bello-Pérez.

Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN. Carretera Yautepec-Jojutla Km.8.5.Col. San Isidro.

Fax: (73539) 41896. C.P. 62731. Yautepec, Morelos. Correo electrónico: labellop@ipn.mx

I. Introducción

Es innegable que la introducción y el avance en la tecnología de los polímeros sintéticos a base de derivados del petróleo han traído muchos beneficios a la humanidad. Sin embargo, hay evidencia de que el ecosistema está considerablemente contaminado como resultado de estos materiales no degradables. El impacto ambiental de los desechos de estos polímeros sintéticos, denominados genéricamente como materiales plásticos, está creciendo cada día más a nivel global, mientras que los métodos de eliminación final son limitados. Por ejemplo la incineración puede generar contaminación tóxica en el aire y los contenedores apropiados son escasos. Por si esto fuera poco, los yacimientos petroleros son finitos y se están terminando.

El uso de almidones de fuentes no convencionales como es el almidón aislado del plátano ha cobrado gran interés ya que se busca darle un mejor aprovechamiento a este tipo de cultivos y con esto un valor agregado para la producción de películas biodegradables como una alternativa ecológica a los materiales de empaque comunes.

El objetivo de este trabajo fue elaborar películas biodegradables a base de almidón de plátano oxidado y realizar la caracterización físicoquímica, térmica y estructural de las películas.

IV CONGRESO INTERNACIONAL XV CONGRESO NACIONAL
IV INTERNATIONAL CONGRESS XV NATIONAL CONGRESS
DE INGENIERIA BIOQUÍMICA
OF BIOCHEMICAL ENGINEERING
Del 4 al 7 de abril del 2006 en la ciudad de Morelia Mich. México.

II. Metodología

II.1. Materia prima

Se emplearon plátanos machos (*Musa paradisiaca* L.) en estado fisiológico inmaduro con aspecto color verde, los cuales fueron adquiridos en la Central de Abasto de Cuautla, Morelos.

II.2. Métodos

II.2.1. Obtención del almidón

Para la obtención del almidón se empleó un procedimiento a nivel de planta piloto desarrollado en el Centro de Desarrollo de Productos Bióticos-IPN (Flores-Gorosquera y col., 2004).

II.2.2. Modificación del almidón por oxidación con hipoclorito de sodio

El almidón nativo de plátano, se sometió a un proceso de oxidación con hipoclorito de sodio (NaOCl) a tres diferentes concentraciones de cloro activo (0.5, 1.0 y 1.5 % p/v) utilizando el procedimiento reportado por Wang y Wang (2003).

II.2.3. Preparación de las películas por el método de la gelatinización térmica

Las películas se prepararon usando el método de gelatinización térmica propuesto por Mali y col., 2002 (para detalles de la formulación de las películas y de la simbología empleada para representarlas, ver el Cuadro 1).

Cuadro 1. Formulación y simbología utilizada para la representación de las películas degradables.

Formulación	Simbología
Almidón nativo + agua	AA
Almidón nativo + agua + glicerol	AAG
Almidón nativo + agua + glicerol + aceite de girasol	AAGA
Almidón oxidado (0.5 % cloro activo) + agua + glicerol	M1
Almidón oxidado (1.0 % cloro activo) + agua + glicerol	M2
Almidón oxidado (1.5 % cloro activo) + agua + glicerol	M3

Una vez obtenidas las películas, se les determinó el % de humedad, el % de solubilidad y el color que presentaron.

II.2.4. Determinación de humedad de las películas

El contenido de humedad de las películas fue determinado cuantificando la pérdida en peso de las películas, para esto, se pesaron 0.5 g de las películas, las cuales se secaron en una estufa a 110 ºC durante 2 horas. Las muestras fueron analizadas por triplicado. El contenido de humedad (%) fue calculado mediante la siguiente fórmula:

% Humedad = [(Peso inicial de la muestra/peso seco de la muestra) – 1] x 100

II.2.5. Determinación del porcentaje de solubilidad de las películas

El porcentaje de solubilidad de las películas fue determinado de acuerdo a la metodología propuesta por García y col. (2004)

II.2.6. Determinación del color en los almidones y en las películas

El color de los almidones y de las películas fue determinado utilizando un Colorímetro Universal Milton Roy modelo Color Mate, con un iluminante D65 y un ángulo de observación de 10 º.

II.2.7. Difracción de rayos X

Las muestras fueron analizadas desde $2\theta = 5$ º a $2\theta = 40$ º con un Difractómetro de Rayos X marca RYGAKU, modelo 2100 (RYGAKU, Países Bajos) usando una radiación de Cu-Kα (λ = 1.543 Å). Las condiciones fueron 30 kV y 16 mA.

II.2.8. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) fue realizada para caracterizar las transiciones endotérmicas y la temperatura de transición vítrea (T_g) de las películas. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido marca TA modelo 2010 (TA Instruments, New Castle, DE), el cual está conectado a una computadora para el control y análisis de datos.

III. Análisis estadístico

Se aplicó un análisis de varianza (ANOVA) a un nivel de significancia del 5 % (α=0.05). Para la obtención de los resultados se utilizó el programa estadístico Sigma-Stat, versión 2.03 (Fox y col., 1995). Cuando se encontraron diferencias significativas se aplicó la prueba de comparación múltiple de Tukey (Walpole y col., 1999).

IV. Resultados y discusión

IV.1. Contenido de grupos carbonilo y carboxilo

El resultado del contenido de grupos carbonilo y carboxilo puede observarse en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Contenido de grupos carbonilos y carboxilos de los almidones oxidados con NaOCl* a las diversas concentraciones de cloro activo (0.5 %, 1.0 % y 1.5 %).

Concentración de cloro activo (%)	Grupos carbonilo (%)	Grupos carboxilo (%)
0.5	0.018 ± 0.0043^{a}	0.012 ± 0.0011^{a}
1.0	0.019 ± 0.0058^{a}	0.021 ± 0.0010^{b}
1.5	0.031 ± 0.0035^{b}	0.027 ± 0.0016^{c}

* Media aritmética de 4 repeticiones ± error estándar
Medias dentro de cada columna con la misma letra no son significativamente diferentes (α = 0.05)

El contenido de grupos carbonilo y carboxilo de los almidones oxidados a las diferentes concentraciones de cloro activo incrementó cuando la concentración de cloro activo también incrementó.

En cuanto al contenido de grupos carboxilo, Wang y Wang (2003), reportaron valores un poco más altos para los almidones de maíz normal y ceroso empleando NaOCl como el agente oxidante a las concentraciones de 0.5 %, 1.0 % y 1.5 % de cloro activo. Esto probablemente se debe a las diferencias en cuanto a la estructura molecular del almidón, ya que en un estudio realizado por Kuakpetoon y Wang (2001), con almidones de papa, maíz y arroz, oxidados a dos concentraciones diferentes de NaOCl (0.8 % y 2.0 % p/p), encontraron valores de contenido de

grupos carboxilo de 0.21 %, 0.05 % y 0.07 % para los almidones de papa, maíz y arroz, respectivamente, oxidados a una concentración de 0.8 % de NaOCl.

IV.2. Contenido de humedad de las películas

El contenido de humedad de las películas de almidón de plátano estuvo en el intervalo de 9.58 % para la película que contiene almidón nativo de plátano y agua, hasta un valor de 16.73 % para la película que contiene almidón de plátano oxidado con NaOCl a una concentración de 1.5 % de cloro activo. La película elaborada con almidón nativo de plátano, agua, glicerol y aceite de girasol a una concentración de 2 g/L presentó un contenido de humedad de 13.72 %, el cual es ligeramente mayor al contenido de humedad que presentó la película elaborada con almidón nativo de plátano y agua.

IV.3. Porcentaje de solubilidad de las películas

El porcentaje de solubilidad de las películas estuvo dentro del intervalo de 17.6-44.9 % para la solubilidad determinada a 25 ºC (Fig. 1).

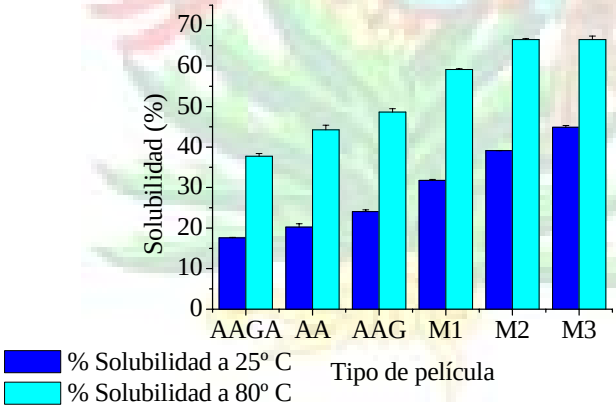

Fig. 1. Porcentaje de solubilidad de las películas a 25 ºC y 80 ºC

La película elaborada con almidón de plátano nativo, agua, glicerol y aceite de girasol presentó el menor porcentaje de solubilidad, esto pudo deberse a la adición del aceite de girasol, el cual impartió un cierto carácter hidrofóbico a la película, lo cual la hace menos soluble en el

agua, como reportaron García y col. (2000), quienes adicionaron aceite de girasol a una concentración de 2 g/L a películas elaboradas con almidón de maíz comercial y almidón de maíz alto en amilosa, y observaron una disminución significativa en el porcentaje de solubilidad.

IV.4. Determinación del color en los almidones

El parámetro L*, fue el que mejor caracterizó la blancura de los almidones oxidados con NaOCl a las diversas concentraciones de cloro activo (0.5 %, 1.0 % y 1.5 %). Los valores de L* se incrementaron conforme se aumentó la concentración de cloro activo. Los valores de luminosidad obtenidos en los almidones oxidados fueron cercanos a 100, el cual es el valor máximo para este parámetro, indicando un material blanco. El almidón nativo presentó el valor más bajo de luminosidad con un valor de L* = 83.10.

IV.5. Determinación del color en las películas

En el caso de las películas, el parámetro de luminosidad L*, también fue el que mejor caracterizó a las películas. Todos los tipos de formulación de las películas mostraron diferencias significativas. La película elaborada con almidón nativo, aceite, glicerol y agua presentó un ligero color obscuro, y este se relaciona con el valor L* más bajo obtenido, el cual fue de 83.16. Resultados similares fueron reportados por Butler y col. (1996), en películas de quitosano mezcladas con ácido oleico.

IV.6. Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X en las películas al tiempo de 90 días después de su elaboración, presentó picos de cristalinidad, estos picos estuvieron presentes en 2θ = 17.3 º y 20.2 º, para la película elaborada con almidón nativo, agua y sin la adición de glicerol; la película elaborada con almidón nativo, agua, glicerol y aceite de girasol, presentó, además de los picos característicos de la película elaborada con almidón nativo, agua y sin glicerol, otro pico de cristalinidad en 2θ = 18.0 º.

Rindlav-Westling y col., (2002), observaron un efecto similar en películas de almidón de papa y mezclas de amilosa/amilopectina plastificadas únicamente con agua y elaboradas por la técnica de casting, en donde observaron un aumento en la cristalinidad causado por la disminución del peso molecular de cadenas de amilosa debido a la degradación durante el proceso de preparación.

IV.7. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

En el Cuadro 2 se observa que la película elaborada con almidón nativo y agua (AA) presentó una T_g de 37.72 ºC, mientras que la T_g para la película elaborada con almidón nativo, agua y glicerol (AAG) fue de 24.45 ºC. Este efecto es debido a que el glicerol facilita la movilidad de las cadenas poliméricas, lo cual lleva a una disminución de las fuerzas intermoleculares de estas cadenas y consecuentemente reduce la cohesión total.

Cuadro 2. Parámetros térmicos determinados por calorimetría diferencial de barrido (CDB) para las películas degradables.

	Parámetros térmicos*			
Tipo de película	T_g (ºC)	T_o (ºC)	T_p (ºC)	ΔH (J/g)
AA	37.72 ± 1.2^{a}	117.08 ± 1.5^{a}	151.61 ± 0.8^{a}	68.73 ± 1.8^{a}
AAG	24.45 ± 1.4^{b}	105.50 ± 1.1^{b}	123.05 ± 0.5^{b}	175.6 ± 2.1^{b}
AAGA	24.66 ± 0.8^{b}	127.80 ± 1.2^{c}	151.00 ± 0.6^{a}	108.4 ± 1.5^{c}
M1	30.04 ± 1.1^{c}	120.45 ± 0.9^{d}	131.91 ± 1.0^{c}	139.3 ± 1.9^{d}
M2	25.47 ± 1.4^{b}	119.60 ± 1.3^{d}	151.64 ± 0.9^{a}	68.90 ± 2.2^{a}
M3	25.26 ± 1.3^{b}	112.03 ± 1.0^{e}	141.80 ± 1.1^{d}	93.84 ± 1.1^{e}

* Media aritmética de tres repeticiones ± error estándar
T_g = temperatura de transición vítrea
T_o = temperatura de inicio de fusión
T_p = temperatura de fusión
ΔH = Entalpía de fusión

V. Conclusiones

El contenido de grupos carbonilo y carboxilo de los almidones oxidados a las diferentes concentraciones de cloro activo incrementó al aumentar la concentración de cloro activo utilizado. El color de los almidones y de las películas tendió hacia el color blanco, conforme se

aumentó el nivel de oxidación empleado. La difracción de rayos X mostró la presencia de estructuras cristalinas con patrones de difracción tipo B. El glicerol actuó como un plastificante eficiente ya que disminuyó la T_g.

VI. Bibliografía

Butler, B., Vergano, R., Testing, R., Bunn, J., and Wiles, J. 1996. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*. 61(5): 953-961.

Flores-Gorosquera, E., García-Suárez, F.J., Flores-Huicochea, E., Núñez-Santiago, M. C., González-Soto, R.A y Bello-Pérez, L.A. 2004. Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*). Estudio en planta piloto. *Acta Científica Venezolana*. 55: 86-90.

Fox, E., Shotton, K. and Ulrich, C. 1995. Sigma-Stat: Manual del usuario, versión 2.1 para Windows 95 NT y 3.1. Editorial Jandel Scientific Co. USA.

García, M. A., Martino, M. N. and Zaritzky N. E. 2000b. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of Food Science: FoodChemistry and Toxicology*. 65: 6.

García, M. A., Pinotti, A., Martino, M. N. and Zaritzky N. E. 2004. Characterization of composite hydrocolloid films. *Carbohydrate Polymers*. 56:339-345.

Kuakpetoon, D. and Wang Y. J. 2001. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Stärke*. 53: 211-218.

Rindlav-Westling, Å., Stading, M. and Gatenholm, P. 2002. Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends. *Biomacromolecules*. 3: 84-91.

Walpole, E. R., Myers, H. R. y Myers, L. S. 1999. Probabilidad y estadística para ingenieros. Sexta edición. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México. pp. 481-482.

Wang, Y.J. and Wang, L. 2003. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*. 53: 207-217.